

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335721

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl.

C09C 3/08
C01B 33/149
C08F291/00
C08F292/00
C09C 1/28
C09C 3/10
C09D 5/02
C09D133/00
C09D163/00
C09D175/04

(21)Application number : 2000-155255

(71)Applicant : MIZUTANI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.2000

(72)Inventor : SAKURAI TAKAHIRO

MURATA KOJI

MIZUTANI TSUTOMU

KIMURA YOSHIHARU

MIYAMOTO MASATOSHI

(54) COLLOIDAL FINE PARTICLE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND
COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain colloidal fine particles having high dispersion stability and storage stability even when the concentration of the particles is high.

SOLUTION: The colloidal particles are produced by raising the temperature of a dispersion of inorganic or organic particles and a nonionic surfactant to a temperature not lower than the cloud point of the surfactant to thereby deposit the surfactant on the surface of the inorganic or organic particles. The colloidal fine particles may be combined with various binders (comprising e.g. an acrylic resin emulsion, a urethane resin emulsion, and an epoxy based emulsion) to form a coating composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-335721
(P2001-335721A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 C 3/08		C 0 9 C 3/08	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/149		C 0 1 B 33/149	4 J 0 2 6
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	4 J 0 3 7
292/00		292/00	4 J 0 3 8
C 0 9 C 1/28		C 0 9 C 1/28	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-155255 (P2000-155255)

(22) 出願日 平成12年5月25日 (2000.5.25)

(71) 出願人 000193405

水谷ペイント株式会社

大阪府大阪市淀川区西三国4丁目3番90号

(72) 発明者 桜井 隆宏

兵庫県三木市緑が丘町東1丁目10-25

(72) 発明者 村田 浩司

大阪市淀川区西三国4丁目3-90 水谷ペイント株式会社内

(72) 発明者 水谷 勉

大阪市淀川区西三国4丁目3-90 水谷ペイント株式会社内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鉄田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コロイド状微粒子及びその製造方法並びにコーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 粒子濃度が高くても、分散安定性、貯蔵安定性が高いコロイド状微粒子を得る。

【解決手段】 無機又は有機粒子及びノニオン界面活性剤が分散した系において、前記分散系の温度をノニオン界面活性剤の曇点以上の温度に昇温することにより、ノニオン界面活性剤を無機又は有機粒子表面に沈着させて、コロイド状微粒子を製造する。前記コロイド状微粒子と種々のバインダー（例えば、アクリル系樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョン、エポキシ系エマルジョンなど）とを組み合わせ、コーティング組成物を構成してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機又は有機粒子表面に、ノニオン界面活性剤が集合又は凝集して沈着しているコロイド状微粒子。

【請求項2】 無機粒子が、コロイド状シリカである請求項1記載のコロイド状微粒子。

【請求項3】 ノニオン界面活性剤が、0～80℃の曇点を有する請求項1記載のコロイド状微粒子。

【請求項4】 ノニオン界面活性剤が、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する請求項1記載のコロイド状微粒子。

【請求項5】 ノニオン界面活性剤の含有量が、固形分換算で、無機又は有機粒子100重量部に対して0.01～10重量部である請求項1記載のコロイド状微粒子。

【請求項6】 無機又は有機粒子表面に、直接又はノニオン界面活性剤を介してビニル重合体が結合しているコロイド状微粒子であって、無機又は有機粒子100重量部に対するビニル重合体の割合が20重量部未満である請求項1記載のコロイド状微粒子。

【請求項7】 ビニル重合体が、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体及びビニルエステル系単量体から選択された少なくとも1種の重合体である請求項6記載のコロイド状微粒子。

【請求項8】 無機又は有機粒子の平均粒径が5 μ m以下である請求項1記載のコロイド状微粒子。

【請求項9】 無機又は有機粒子及びノニオン界面活性剤を含む分散系の温度を、ノニオン界面活性剤の曇点以上に高めるコロイド状微粒子の製造方法。

【請求項10】 無機又は有機粒子表面にノニオン界面活性剤が沈着している分散系において、前記無機又は有機粒子100重量部に対して20重量部未満のビニル単量体を重合させる請求項9記載のコロイド状微粒子の製造方法。

【請求項11】 請求項1又は6記載のコロイド状微粒子とバインダーとで構成されたコーティング組成物。

【請求項12】 バインダーが、エポキシ系樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョン及びアクリル系樹脂エマルジョンから選択された少なくとも1種の樹脂エマルジョンである請求項11記載のコーティング組成物。

【請求項13】 ビニル重合体及びバインダーの総含有量が、固形分換算で、コロイド状微粒子100重量部に対して、50～5000重量部である請求項11記載のコーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散安定性に優れたコロイド状微粒子およびその製造方法、並びに前記コロイド状微粒子を含むコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】コロイド状シリカは、硬度、機械的強度、帯電防止性、耐薬品性、耐候性に優れ、有機ポリマーは、柔軟性、密着性、耐水性などに優れており、両者を複合化した有機・無機複合水性組成物が知られている。

【0003】例えば、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル系エマルジョン、アクリルースチレン系エマルジョンと、コロイド状シリカ、水硬化性結合剤などとの混合物を主成分とする水性被覆材が知られている。しかし、これらの水性被覆剤では、有機ポリマーと無機物との結合力が小さく、長期間に亘る耐久性、被膜形成性、耐水性などが十分でない。また、前記コロイド状シリカと有機ポリマーとのブレンド系をバインダーとする塗料組成物では、コロイド状シリカの量を多くすると被膜形成性が低下し、コロイド状シリカによる汚染性と被膜形成性とを高いレベルでバランスよく両立させることが困難である。

【0004】無機物としてのコロイド状シリカと有機ポリマーとを化学結合させるため、特開昭59-71316号公報、特開昭63-37168号公報には、シラン系モノマー及びコロイド状シリカを共重合して得られる水性樹脂分散体が開示されている。特開平9-194208号公報には、コロイド状シリカとオルガノアルコキシシランとをカップリングさせた後、ビニルモノマーを重合し、コアシェル状複合粒子の水性分散体を製造することが提案されている。しかし、塗膜として良好な強度、外観、及び透明性を発現する平均粒径が50nm以下のコロイド状シリカを使用した場合、固形分40重量%以上の水性分散体を得ることが困難であり、高固形分では粘度が著しく増加するとともに、成膜性が劣る。また、安定したコアシェル状複合粒子を得るには、メタクリロイル基を有する特殊なシラン化合物を多く使用する必要があり、コスト的に不利である。さらには、全反応時間が10時間以上となり、塗料用の水性分散体やバインダーを工業的に有利に製造することができない。

【0005】このように、従来の方法では、コロイド状シリカなどの粒子と有機ポリマーとを長期に亘り安定に分散させることができず、耐汚染性や被膜形成性を高いレベルで両立するのが困難である。また、粒子と有機ポリマーとを化学結合させる方法であっても、塗膜の特性が、多量のシラン化合物及びビニルモノマーにより大きく左右されるため、得られた分散体の用途が制限される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、粒子濃度が高く、バインダーと混和しても、分散安定性、貯蔵安定性に優れたコロイド状微粒子およびその製造方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、塗膜の耐汚染性、耐

候性を長期に亘り高いレベルに維持できるとともに、被膜形成性、貯蔵安定性に優れたコーティング組成物を提供することにある。

【0008】本発明のさらに他の目的は、塗膜に所望する特性を容易に付与できるコーティング組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討の結果、無機又は有機粒子表面に曇点以上の温度でノニオン界面活性剤を不可逆的に沈着させることにより、分散安定性の高いコロイド状微粒子が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明のコロイド状微粒子は、無機又は有機粒子表面に、ノニオン界面活性剤が集合又は凝集し、沈着している。このようなコロイド状微粒子は、無機又は有機粒子及びノニオン界面活性剤を含む分散系の温度を、ノニオン界面活性剤の曇点以上に昇温することにより、ノニオン界面活性剤を集合又は凝集させ、前記粒子表面に沈着させて製造できる。無機又は有機粒子は、コロイド状シリカなどであってもよい。前記ノニオン界面活性剤は0〜80℃程度の曇点を有していてもよい。また、無機又は有機粒子表面に、直接又はノニオン界面活性剤を介して、ビニル重合体を無機又は有機粒子100重量部に対して20重量部未満の割合で結合させてもよい。ビニル重合体は、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体などで形成できる。

【0011】本発明は、前記コロイド状微粒子とバインダーとで構成されたコーティング組成物も開示する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のコロイド状微粒子は、無機又は有機粒子(以下、単に核粒子という)と、この核粒子表面に沈着したノニオン界面活性剤とで構成されている。本発明において、核粒子としては、通常、微粒子が使用される。

【0013】[無機核粒子]無機核粒子としては、種々の機能性粒子、例えば、体質顔料(シリカ)、無機顔料、導電体(例えば、金、銀、白金、アルミニウム又はこれらの合金など)、磁性体(例えば、フェライトなど)などが使用できる。これらの機能性粒子は、コロイド状(例えば、コロイド状シリカ)であってもよい。

【0014】コロイド状シリカ粒子(コロイダルシリカ)としては、平均粒径5nm〜1μm、好ましくは10〜100nm程度の無水珪酸の微粒子のコロイド(膠質)が使用でき、コロイダルシリカについては、特開昭53-112732号公報、特公昭57-9051号公報、同57-51653号公報などを参照できる。

【0015】コロイド状シリカはゾルーゲル法で調製して使用することもでき、市販品を利用することもできる。コロイド状シリカをゾルーゲル法で調製する場合に

は、Werner Stober et al; J. Colloid and Interface Sci., 26, 62-69 (1968)、Rickey D. Badley et al; Langmuir 6, 792-801 (1990)、色材協会誌, 61 [9] 488-493 (1988)などを参照できる。

【0016】コロイド状シリカの市販品は、日産化学(株)から、スノーテックス-XL(平均粒径40〜60nm)、スノーテックス-YL(平均粒径50〜80nm)、スノーテックス-ZL(平均粒径70〜100nm)、PST-2(平均粒径21nm)、スノーテックス20(平均粒径10〜20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 57$)、スノーテックス30(平均粒径10〜20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 50$)、スノーテックスC(平均粒径10〜20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 100$)、スノーテックスO(平均粒径10〜20nm、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 500$)、スノーテックス50(平均粒径20〜30nm)などとして入手でき、旭電化工業(株)から、アデライトAT-40(平均粒径10〜20nm、固形分40重量%)、アデライトAT-50(平均粒径20〜30nm、固形分50重量%)などとして入手できる(なお、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ は、二酸化ケイ素と水酸化ナトリウム(Na_2O に換算)の含有重量比を示し、カタログに記載されている)。市販品を利用する場合、アデライトAT-40、AT-50、スノーテックス40、50などが好ましい。

【0017】コロイド状シリカは、主成分が二酸化ケイ素であり、少量成分として、アルミナ、アルミン酸ナトリウムなどを含んでいてもよい。また、コロイド状シリカは、安定剤として無機塩基(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニアなど)や有機塩基(テトラメチルアンモニウムなど)を含んでいてもよい。

【0018】無機顔料としては、白色顔料(例えば、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタンなど)、黄色顔料(例えば、クロムエロー、ニッケルチタンエロー、酸化鉄黄、黄色酸化鉛など)、赤色顔料(例えば、酸化鉄赤、赤色酸化鉛、モリブデンレッドなど)、橙色顔料(例えば、モリブデートオレンジなど)、緑色顔料(例えば、クロムグリーン、酸化クロムなど)、青色顔料(例えば、紺青、群青、コバルトブルー)、紫色顔料(例えば、マンガバイオレットなど)、黒色顔料(例えば、チャンネルブラック、ファーンズブラックなどのカーボンブラック、酸化鉄黒など)などが挙げられる。

【0019】体質顔料には、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム(例えば、カオリンクレー、焼成クレー)、マイカ、ケイ酸マグネシウム(例えば、タルク)、アルミナ、ベントナイト、酸化マグネシウムなどが含まれる。

【0020】[有機核粒子]有機核粒子としては、有機顔料、有機ポリマー粒子(例えば、シリコン系樹脂、ポ

リメタクリル酸メチル系樹脂、メラミン系樹脂、架橋スチレン系樹脂など)などが使用できる。

【0021】有機顔料としては、アゾ顔料(例えば、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、バルカンファストイエロー、パーマネントイエローなどの黄色顔料、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、パーマネントオレンジなどの橙色顔料、トルイジンレッド、パーマネントレッド、ブリリアントファストスカーレット、バルカンファストレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチヤングレッド、リソールレッド、レーキレッド、ブリリアントカーミン、レーキボルドーなどの赤色顔料など)、フタロシアニン顔料(例えば、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルーなどの青色顔料、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料)、レーキ顔料(例えば、ローダミンレーキなどの赤色顔料、メチルバイオレットレーキ、ビクトリアピュアブルーレーキなどの青色顔料、ファイナルイエローグリーンなどの緑色顔料)などが挙げられる。また、有機顔料として、キナクリドン系、ペリレン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、スレン系顔料などの有機顔料を使用してもよい。

【0022】これらの核粒子は、単独で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。塗料などのコーティング剤においては、通常、核粒子としては、コロイド状シリカ、顔料(無機又は有機顔料)が使用される。

【0023】前記核粒子の平均粒子径は、 $5\mu\text{m}$ 以下(例えば、 $5\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$)、好ましくは $10\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択できる。なお、核粒子がコロイド状シリカの場合、平均粒子径は、 $5\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ (例えば、 $5\sim 500\text{nm}$)、好ましくは $10\sim 100\text{nm}$ (例えば、 $10\sim 80\text{nm}$)、さらに好ましくは $10\sim 50\text{nm}$ 程度である。また、カーボンブラックの場合には、平均粒子径は、 $10\sim 300\text{nm}$ 、好ましくは $20\sim 100\text{nm}$ 、さらに好ましくは $30\sim 80\text{nm}$ 程度である。

【0024】また、これらの核粒子は、必要により、表面処理されていてもよい。

【0025】〔ノニオン界面活性剤〕核粒子及びノニオン界面活性剤を含む分散系の温度を曇点以上の温度に高めると、ノニオン界面活性剤が集合又は凝集して核粒子表面に不可逆的に沈着し、生成したコロイド状微粒子は、曇点以下の温度であっても分散安定性が大きく向上する。

【0026】なお、本発明において、ノニオン界面活性剤の曇点とは、ノニオン界面活性剤の存在下、核粒子が分散媒(例えば、水などの水性媒体)中に分散した系において、昇温過程で前記分散系に白濁が生じる温度を意味する。曇点は、ノニオン界面活性剤の濃度、電解質の影響などを受けることから分散系の条件において測定できる。ノニオン界面活性剤の曇点は、例えば、 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 70^\circ\text{C}$ (例えば、 $30\sim 70$

$^\circ\text{C}$)、さらに好ましくは $20\sim 60^\circ\text{C}$ (例えば、 $40\sim 60^\circ\text{C}$)程度であり、通常、室温($15\sim 30^\circ\text{C}$ 程度)よりも高い。

【0027】ノニオン界面活性剤(分散剤又は分散安定剤)としては、例えば、蛋白質(ゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン、レシチンなど)、糖誘導体(寒天、デンプン誘導体等)、セルロース誘導体(ヒドロキシメチルセルロースなど)、多価アルコールのエステル類[エチレングリコールモノ脂肪酸エステル(例えば、オレイン酸のモノグリコールエステル、ステアリン酸のモノグリコールエステルなど)、ポリエチレングリコールモノ脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、グリセリンモノ脂肪酸エステル(例えば、ステアリン酸モノグリセリドなど)、グリセリンジ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル(商品名スパン)など]、合成親水性高分子、例えば、ポリビニルアルコール、末端長鎖アルキル基変性ポリビニルアルコール、ビニル重合体[(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する単量体を構成要素として含む単独又は共重合体]、ポリオキシアルキレン(ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン)又はその誘導体[ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、前記脂肪酸エステルのアルキレンオキサイド付加体(例えば、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル(商品名トウィーン)など)]などが挙げられる。分散剤としては、アンカー基と分散安定化基とが分離した、グラフトポリマー、ブロックポリマーやマクロマーを用いてもよい。これらのノニオン界面活性剤は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0028】ノニオン界面活性剤は、重合性不飽和結合(例えば、ビニル、イソプロペニル、(メタ)アクリロイルなどのエチレン性不飽和基)を有していてもよい。重合性不飽和結合を有するノニオン界面活性剤を用いると、核粒子表面に沈着したノニオン界面活性剤と、後述するビニル単量体とを重合できる。

【0029】好ましいノニオン界面活性剤には、ポリオキシエチレン単位を有する界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(花王(株)製、エマルゲン108、曇点 40°C)、ポリオキシエチレンステアリルエーテル(花王(株)製、エマルゲン409P、曇点 55°C)などのポリオキシエチレン C_{6-20} アルキルエーテル)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオ

キシエチレンノニルフェニルエーテル（花王（株）製、エマルゲン909、曇点40℃）などのポリオキシエチレン C_{6-20} アルキルフェニルエーテルなど、ポリオキシエチレンシヨ糖 C_{12-20} 脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン C_{12-20} 脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンブロック共重合体〔例えば、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体（旭電化工業（株）製、プルロニックL61、曇点24℃、プルロニックL-64、曇点58℃）など〕、アリル基などのエチレン性不飽和基（重合性不飽和合）を少なくとも1つ有するポリオキシエチレン C_{6-20} アルキルフェニルエーテル〔例えば、1-アリルオキシメチル-2-ノニルフェニルオキシエタノールエチレンオキサイド付加体（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃）など〕などが含まれる。

【0030】また、ノニオン界面活性剤の親水性-親油性バランス（HLB）は、広い範囲で選択でき、例えば、1~30、好ましくは3~25、さらに好ましくは5~20程度である。

【0031】ノニオン界面活性剤の使用量は、固形分換算で、核粒子100重量部に対して、0.01~10重量部（例えば、0.1~10重量部）、好ましくは0.1~5重量部（例えば、0.5~3重量部）、さらに好ましくは0.3~5重量部程度である。

【0032】本発明のコロイド状微粒子は、核粒子濃度が高くても分散安定性に優れ、曇点以下の温度であっても、分散安定性や貯蔵安定性を大きく改善できる。さらに、後述するバインダーとの混和性も高く、用途に応じてバインダーを選択することにより、所望の特性を塗膜に付与できる。

【0033】なお、核粒子及びノニオン界面活性剤を含む分散系に酸を添加すると、分散系の温度を調整したり、アルカリを添加することによりゾル-ゲル状態の可逆変化を生じる。例えば、ノニオン界面活性剤の曇点未満で酸を添加するとゲル化が生じる。次いで分散系の温度を曇点以上に昇温すると、流動性の液体を生じ、ゾル化する。さらに、分散系の温度を曇点未満に冷却すると、再びゲル化する。一方、核粒子又はノニオン界面活性剤のいずれか一方を含む系では、上記のような可逆的ゾル-ゲル変化は生じない。なお、このようなゾル-ゲル状態の可逆変化を利用すれば、ビニル単量体の重合をゾルの状態で行うことができ、また、ゲル状態によって保存安定性を高めることができる。

【0034】前記酸としては、無機酸（例えば、塩酸、リン酸など）、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、（メタ）アクリル酸など）などが挙げられる。また、アルカリとしては、無機アルカリ（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アンモニアなど）、有機アルカリ（例えば、メチルアミ

ン、エチルアミンなどのアルキルアミンなど）など挙げられる。酸として（メタ）アクリル酸などを使用すると、後述するビニル単量体との共重合が可能であり、分散安定化できる。

【0035】酸の添加量は、コロイド状微粒子100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.3~8重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部程度である。アルカリの添加量は、酸に対して0.8~1.2当量程度である。

【0036】〔ビニル重合体〕本発明では、曇点未満の温度でノニオン界面活性剤と核粒子分散液とを混合した後、曇点以上の温度に昇温し、ノニオン界面活性剤を集合又は凝集させて核粒子表面に沈着させることにより、ビニル単量体の重合の場を提供することができる。そのため、ノニオン界面活性剤が沈着した微粒子の存在下、ビニル単量体を重合することにより、核粒子表面に、直接又はノニオン界面活性剤を介してビニル重合体が結合していてもよい。

【0037】ビニル重合体は、慣用の重合性単量体で形成でき、単独又は共重合体であってもよい。ビニル重合体を形成する単量体（ビニル単量体）には、少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性単量体、例えば、（メタ）アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体などが含まれる。これらの単量体は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0038】ビニル単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類〔メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-又は*i*-プロピル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピル（メタ）アクリレート、*n*-, *i*-, *s*-又は*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-又は*t*-ペンチル（メタ）アクリレート、3-ペンチル（メタ）アクリレート、2,2-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチル（メタ）アクリレート、*n*-オクタデシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステル類〕、シクロアルキル（メタ）アクリレート〔シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレートなど〕、アラルキル（メタ）アクリレート〔ベンジル（メタ）アクリレートなど〕、多環式（メタ）アクリレート〔2-イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ノルボルニルメチル（メタ）アクリレート、5-ノルボルネン-2-イル-メチル（メタ）アクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチル（メタ）アクリレートなど〕、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロ

ビル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルメチルブチル(メタ)メタクリレートなど]、アルコキシ基又はフェノキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類[2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシメトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートなど]、エポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類[グリシジル(メタ)アクリレートなど]、ハロゲン含有(メタ)アクリル酸エステル類[2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなど]、(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-i-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど]、アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート[ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど]、シアン化ビニル類[(メタ)アクリロニトリルなど]、ビニルエステル類(例えば、酢酸ビニルなど)、芳香族ビニル化合物(例えば、スチレン、p-クロロスチレン、m-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムなど)、カルボキシ基含有単量体又はその塩[(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸又はその塩など]、スルホン酸基含有単量体又はその塩[ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウムなど]、不飽和多価カルボン酸誘導体(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなどのエステル類、N-フェニルマレイミドなどのN-置換マレイミドなど)、N-ビニル多価カルボン酸イミド[N-ビニルスクシンイミドなど]、ジエン類(例えば、ブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン)、複素環式ビニル単量体(N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン、1-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジンなど)、N-ビニルアミド類(N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミドなど)、ハロゲン含有ビニル単量体(ビニルクロライド、ビリデンクロライドな

ど)、ビニルアルキルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテルなど)、オレフィン類(エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなど)などが例示できる。これらのビニル単量体は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0039】好ましいビニル単量体には、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体などが含まれる。特に、少なくとも(メタ)アクリル系単量体を用いる場合が多い。

【0040】ビニル単量体は2個以上の不飽和基を有する多官能性ビニル単量体と併用してもよい。多官能性ビニル単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、4, 4'-イソプロピリデンジフェニレンジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレンジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキシレンジメチレン(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレンジ(メタ)アクリレート、ジイソプロピリデングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルオキシメタン、エチリデンジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、1, 6-ジ(メタ)アクリルアミドヘキサン、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N-(1, 2-ジヒドロキシ)エチレンビス(メタ)アクリルアミド、2, 2-ジメチル-1, 3-トリメチレンジ(メタ)アクリレート、フェニルエチレンジ(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチリデンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、1, 3, 5-トリ(メタ)アクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(メタ)アクリルアミド酢酸、エチリジントリ(メタ)メタクリレート、プロピリジントリ(メタ)アクリレート、ビニルアリルオキシアセテートなどが挙げられる。これらの多官能性ビニル単量体も単独で又は二種以上組合わせて使用できる。これらの多官能性ビニル単量体のうち、ジビニルベンゼン、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体(エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなど)が一般に使用される。

【0041】ビニル単量体の重合温度は、ノニオン界面活性剤を核粒子表面に有効に沈着させ、ビニル単量体が重合するために、ノニオン界面活性剤の曇点を越える温度、例えば、20~110℃、好ましくは30~100℃、さらに好ましくは60~100℃、特に70~90℃程度である。

【0042】なお、前記ビニル単量体は、塗膜に要求される特性(成膜性、ガラス転移温度など)に応じて選択でき、通常、ガラス転移温度-30℃~80℃、好まし

くは $-20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度のビニル重合体を形成する。また、架橋系を構成するため、ヒドロキシル基、カルボキシル基や酸無水物基、グリシジル基などの反応性基を有するビニル単量体を用いてもよい。

【0043】ビニル単量体（ひいてはビニル重合体）と核粒子との割合は、例えば、核粒子100重量部に対して、ビニル単量体20重量部未満（例えば、0を越えて20未満）、好ましくは2～18重量部、さらに好ましくは3～15重量部（例えば、5～10重量部）程度である。

【0044】本発明のコロイド状微粒子では、少量のビニル重合体で核粒子表面を有効に改質でき、高い分散安定性を示すとともに、後述するバインダーとの親和性を大きく向上できる。さらに、ビニル単量体の割合が少量であるため、種々のバインダーと組み合わせることにより、塗膜に所望の機能や特性を容易に付与できる。

【0045】〔コロイド状微粒子〕前記核粒子とノニオン界面活性剤とで構成されたコロイド状微粒子の平均粒径は、核粒子の平均粒子径にほぼ対応しており、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $5\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ ）、好ましくは $10\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択できる。なお、核粒子がコロイド状シリカやカーボンブラックの場合も、前記核粒子の平均粒子径とはほぼ同じである。

【0046】なお、直接又はノニオン界面活性剤を介して前記ビニル重合体が結合したコロイド状微粒子の平均粒径は、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $6\text{nm}\sim 3.6\mu\text{m}$ ）、好ましくは $10\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ （例えば、 $10\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ ）、さらに好ましくは $10\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択できる。

【0047】コロイド状微粒子（コロイド状粒子分散体）の固形分濃度は、用途などに応じて選択でき、例えば、10～60重量%、好ましくは30～55重量%、特に40～55重量%程度である。

【0048】なお、コロイド状微粒子において、前記核粒子をコアとし、ビニル重合体をシェルとするコアシェル複合粒子を形成してもよい。また、コアシェル粒子と、ビニル重合体粒子および核粒子から選択された少なくとも一種の粒子との混合物であってもよい。

【0049】〔コロイド状微粒子の製造方法〕本発明のコロイド状微粒子は、核粒子とノニオン界面活性剤（第1のノニオン界面活性剤）とが分散した系において、分散系の温度を曇点以上にすることにより調製できる。特に、曇点未満の温度で第1のノニオン界面活性剤と核粒子とを混合した後、曇点以上の温度に昇温し、第1のノニオン界面活性剤を集合又は凝集させ、核粒子表面に沈着させることにより製造できる。また、核粒子表面に第1のノニオン界面活性剤が沈着している系において、ビニル単量体を重合することにより、核粒子表面にビニル重合体が有効に結合した複合粒子を得ることができる。

【0050】前記分散系では、ビニル単量体の重合が進行するにつれて核粒子が疎水化し、分散安定性が低下して凝集ゲル化する場合がある。従って、疎水化した核粒子を分散安定化させるために、第2のノニオン界面活性剤を反応系に添加してもよい。第2のノニオン界面活性剤は、混合初期に添加してもよく、昇温時、重合初期、又は重合後に添加してもよい。通常、第1のノニオン界面活性剤の曇点以上の温度になった後、第2のノニオン界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0051】第2のノニオン界面活性剤の曇点は、第1のノニオン界面活性剤が沈着した核粒子をさらに分散安定化させるために、第1のノニオン界面活性剤の曇点を越える場合が多い。特に、ビニル単量体が重合する過程で、核粒子を安定化させるためには、第2のノニオン界面活性剤の曇点は、重合温度を越える温度であるが好ましい。第2のノニオン界面活性剤は、疎水化された核粒子表面に配向し、核粒子を安定化し、さらには第1のノニオン界面活性剤とともに、ビニル単量体の重合の場を提供する。

【0052】第2のノニオン界面活性剤の使用量は、ミセルを形成してビニル重合体単独粒子が生成するのを防ぐために、臨界ミセル濃度（CMC）以下であるのが好ましく、例えば、固形分換算で、核粒子100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部、さらに好ましくは0.1～2重量部程度である場合が多い。

【0053】また、乳化重合に一般的に使用されるアニオン界面活性剤を、分散安定化のために使用してもよい。なお、第1のノニオン界面活性剤を核粒子表面に有効に沈着させるために、第1のノニオン界面活性剤を核粒子表面に沈着させた後に、アニオン界面活性剤を添加するのが好ましい。例えば、ノニオン界面活性剤が核粒子へ均一に沈着した後、あるいはビニル単量体が重合した後に、アニオン界面活性剤を添加してもよい。前記のように、核粒子は、通常、水性散体中、負に帯電しているため、アニオン界面活性剤との吸着効率は低いものと予想されるが、負の電荷を有するアニオン界面活性剤は、負に帯電している核粒子に対し、単独でミセルを形成する場合がある。そのため、混合初期にアニオン界面活性剤を添加すると、ポリマー単独粒子が多数生成する虞がある。

【0054】本発明において、ビニル単量体は、前記分散系で重合できる。好ましい重合方法は、前記分散系でビニル単量体を重合する乳化重合法である。乳化重合法において、ビニル単量体を連続的あるいは段階的に反応系に仕込む方法が好ましい。ノニオン界面活性剤の存在下、核粒子が分散した系に一括に単量体を仕込むと、コアシェル複合粒子の生成する可能性が小さくなる場合がある。これは、沈着したノニオン界面活性剤が単量体の油滴に溶解され、核粒子表面に沈着したノニオン界面

活性剤が減少するためと思われる。なお、シードとして、安定な粒子が生成した後、ビニル単量体を一括に仕込んでよい。また、反応系に単量体を添加する場合、単量体の組成は同一であってもよく、変化させてもよい。

【0055】重合開始剤としては、過酸化物（例えば、過酸化水素など）、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム）、水性アゾ化合物やレッドックス重合開始剤が使用できる。

【0056】重合において、重合体の分子量調整のため、連鎖移動剤、例えば、ビニル単量体に可溶な有機過酸化物、有機アゾ化合物、ハロゲン化炭化水素（四塩化炭素など）、メルカプタン類、チオール類などを用いてもよい。連鎖移動剤の使用量は、例えば、ビニル単量体に対して5重量%以下である。

【0057】なお、必要であれば、核粒子の分散安定性を高めるため、pH調整剤（例えば、酸（硫酸、塩酸など）、アンモニア、アミンなど）を重合過程又は反応終了後のコロイド状微粒子に添加してもよい。重合系又はコロイド状微粒子のpHは、例えば、pH7～9（例えば、7.5～8.5）程度に調整してもよい。

【0058】本発明では、ノニオン界面活性剤の曇点や臨界ミセル濃度（CMC）又は使用量を組合わせて調整することにより、コアシェル複合粒子／ビニル重合体粒子／無機又は有機粒子の比率を任意にコントロールできる。

【0059】すなわち、核粒子が分散した系において、ノニオン界面活性剤の曇点以上の温度でビニル単量体を重合すると、少なくともコアシェル構造の複合粒子を主成分としたコロイド状微粒子を得ることができる。さらに、（a）ノニオン界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度（CMC）未満でビニル単量体を重合すると、核粒子にノニオン界面活性剤を有効に沈着させることができ、コアシェル構造の複合粒子を得ることができる。一方、（b）ノニオン界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度以上である場合、ビニル単量体の重合の場合としてのミセルを形成し、ビニル重合体粒子を形成する場合がある。

【0060】さらに、ノニオン界面活性剤の使用量が、核粒子に対する飽和吸着量未満であると（1）、通常の無機又は有機粒子が生成する場合があります。飽和吸着量以上（2）であれば、少なくともコアシェル構造の複合粒子を主成分とする水性分散体を得ることができる。

【0061】なお、本明細書において、臨界ミセル濃度（CMC）とは、核粒子の存在下、ノニオン界面活性剤を添加したとき、水相にミセルが生成する濃度を意味する。この臨界ミセル濃度は核粒子の含有量や電解質濃度などにより変化するが、界面活性剤の濃度と表面張力との関係から、表面張力が極小値となる濃度を見掛けの臨界ミセル濃度の指標とすることができる。例えば、核粒子や電解質が存在しない場合に比べて、これらの成分が

存在すると、ノニオン界面活性剤の臨界ミセル濃度は大きくなる。なお、飽和吸着量は、慣用の方法で予め測定することができる。平均粒径が50nm以下の核粒子の場合、固形分換算で核粒子100重量部に対して、0.5～5重量部（例えば、1～2重量部）程度である場合が多い。〔コーティング組成物〕上記の方法で得られたコロイド状微粒子は、核粒子濃度が高くて（例えば、50重量%程度）、優れた貯蔵安定性、分散安定性、汚染性、耐熱性などを有する。また、本発明のコロイド状微粒子は、ポリマーなどとの混和性にも優れているため、バインダーと組み合わせても、その特性を低下させることがなく、被膜形成性及び貯蔵安定性に優れたコーティング組成物を得ることができる。得られたコーティング組成物は、核粒子の特性とバインダーの特性とを高いレベルで両立でき、さらにバインダーを用途に応じて選択すれば、所望の特性を容易に付与できる。そのため、本発明のコーティング組成物は、被膜成形材料（コーティング剤）として有用である。

【0062】バインダーとしては、成膜性を有する限り、特に制限されず、水溶性ポリマーであってもよく、水分散性ポリマーであってもよい。

【0063】水溶性ポリマーとしては、例えば、セルロース誘導体（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエーテル類など）、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体など）、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体など）、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体又はその塩〔アクリル系重合体（ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチルー（メタ）アクリル酸共重合体、アクリル酸ーポリビニルアルコール共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸など）〕、ビニルエーテル系重合体（ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルなどのポリビニルアルキルエーテル、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体など）、窒素含有重合体（例えば、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなど）などが挙げられる。また、塩としては、アンモニウム塩、アミン塩（トリエチルアミンなどのアルキルアミン、アルカノールアミン、モルホリンなど）、アルカリ金属塩（ナトリウムなど）などが挙げられる。

【0064】水分散性ポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル系重合体エマルジョン（ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルーアクリル酸メチル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体など）、スチレン系重合体（例えば、ポリスチレン、スチレンー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレンー（メタ）ア

クリル酸エステル（メタ）アクリル酸共重合体など）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリウレタンなどの熱可塑性樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂（ビスフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂）、ビニルエステル系重合体（エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物）、アミノ樹脂、シリコン系樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。

【0065】前記アクリル系樹脂エマルジョンとしては、アクリル系単量体の単独又は共重合体が挙げられる。アクリル系単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸トープチル、（メタ）アクリル酸ヘキシルなどの（メタ）アクリル酸C₁₋₁₀アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどの（メタ）アクリル酸C₃₋₁₂シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸アリールエステル；ベンジル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アラキルエステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシC₂₋₆アルキル（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド又はその誘導体；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。なお、アクリル系単量体は共重合性単量体と組み合わせ使用してもよい。共重合性単量体としては、芳香族ビニル系単量体（例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-トープチルスチレン、ビニルトルエンなど）；脂肪酸ビニルエステル系単量体（例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）；不飽和多価カルボン酸（例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など）又は不飽和多価カルボン酸誘導体（例えば、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのエステル類、N-フェニルマレイミドなどのN-置換マレイミドなど）；オレフィン系単量体（例えば、エチレン、プロピレンなど）などが挙げられる。

【0066】これらのバインダーは、単独又は2種以上を併用してもよい。バインダーは、通常、エマルジョン形態で使用される。好ましいバインダーとしては、例えば、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョンなどが挙げられ

る。

【0067】コロイド状微粒子と、前記ビニル重合体及び前記バインダーの総量との割合は、固形分換算で、コロイド状微粒子100重量部に対して、50～5000重量部、好ましくは80～3000重量部、さらに好ましくは90～1000重量部（例えば、100～500重量部）程度である。

【0068】本発明のコーティング組成物では、通常使用される種々の添加剤、例えば、分散剤、湿潤剤、増粘剤、可塑剤、表面調整剤、消泡剤、粘度調整剤、難燃剤、帯電防止剤、水溶性有機溶媒などが使用できる。なお、必要によりコーティング組成物は顔料を含んでもよい。上記顔料としては、前記例示の無機又は有機顔料（例えば、二酸化チタン、フタロシアニンブルーなどの着色顔料、体質顔料など）を使用してもよく、アルミ粉、マイカフレークなどの光輝剤などを使用してもよい。コーティング組成物中の顔料重量濃度（PWC）は、固形分換算で、通常、1～70重量％、好ましくは10～65重量％、さらに好ましくは20～60重量％程度である。固形分濃度が1重量％未満であると隠蔽性が低下し、70重量％を越えると、塗膜の光沢が低下し、粘度が高くなり耐水性、機械強度が低下しやすい。

【0069】本発明のコーティング組成物には、必要により、架橋剤又は硬化剤（例えば、メラミン系架橋剤、ポリイソシアネート、エポキシ化合物など）、架橋又は硬化助剤などを添加してもよい。本発明のコーティング組成物を、慣用の方法で基材に塗布し、乾燥又は硬化させると、耐久性の高い塗膜を形成できる。

【0070】

【発明の効果】本発明では、核粒子表面にノニオン界面活性剤が凝集して沈着しているので、固形分濃度が高くて、分散安定性、貯蔵安定性が高い。また、本発明のコーティング組成物では、高い被膜形成性および貯蔵安定性を有し、長期に亘り耐汚染性や耐候性に優れた塗膜を形成できる。さらに、バインダーを用途に応じて選択すれば、塗膜に所望の特性を付与できる。

【0071】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0072】合成例1

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量％、平均粒径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソーブNE-10、曇点40℃、反応性、固形分100重量％）3.0gを攪拌しながら滴下した後、60～70℃に昇温した。その後、冷却し、安定化コロイド状微粒子（粒子分散体）を得た。

【0073】比較合成例1

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（花王（株）製、エマルゲン840S、固形分70重量%、曇点100℃以上）4.2gを攪拌しながら滴下し、コロイド状微粒子を得た。

【0074】実施例1

アクリル系エマルジョン（水谷ペイント（株）製、G-25、固形分50重量%）100gに、合成例1のコロイド状微粒子（固形分50.5重量%）100gを混合してコーティング組成物を得た。

【0075】比較例1

アクリル系エマルジョン（水谷ペイント（株）製、G-25、固形分50重量%）100gに比較合成例1のコロイド状微粒子（固形分50重量%）100gを混合し

て、コーティング用組成物を得た。

【0076】比較例2

アクリル系エマルジョン（水谷ペイント（株）製、G-25、固形分50重量%）100gに、コロイダルシリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）100gを混合してコーティング組成物を得た。

【0077】上記実施例1、比較例1及び2のコーティング組成物の貯蔵安定性を下記の基準で評価した。実施例1の貯蔵安定性は良好であったのに対し、比較例1、2では増粘し、ゲル化した。結果を表1に示す。

【0078】〔貯蔵安定性〕

◎…全く増粘していない

△…増粘している

×…ゲル化状態（凝集物を生じる）

【0079】

【表1】

	貯蔵安定性		凍結(0℃, 1日)
	20℃, 1ヶ月	50℃, 10日間	
実施例1	◎	◎	◎
比較例1	△	×	×(凝集物)
比較例2	△	×	×(凝集物)

表1

【0080】合成例2

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装備した1000mLのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性）3.0gを攪拌しながら滴下し、その後、70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、メタクリル酸メチル（MMA）／アクリル酸n-ブチル（n-BA）=50／50（重量比）のビニル単量体混合物5gを10分間滴下し、2時間放置して重合させ、その後冷却して、安定化コロイド状微粒子を得た。

【0081】合成例3

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ（日産化学（株）製、スノーテックス50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）400gを入れ、窒素気流下、第1のノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性）、第2のノニオン界面活性剤（花王（株）製、エマルゲン840S、固形分70重量%、曇点100℃以上）をそれぞれ6.0g、3.0gを攪拌しながら添加し、その後70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加して、メタクリル酸メチル（MMA）／アクリル酸n-ブチル（n-BA）／スチレン（S

t）=30／50／20（重量比）のビニル単量体混合物10gを10分間滴下して、2時間放置して重合させ、その後冷却して、安定化コロイド状微粒子を得た。

【0082】合成例4及び5

表2に示す成分を用い、合成例2と同様にして安定化コロイド状微粒子を得た。

【0083】合成例6

500mLのスチール製ビーカーに蒸留水240g、ノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性）7.2gを入れ、消泡剤（サンノブコ（株）製、ノブコ8034、固形分100重量%）0.48gを加えて、1000rpmで攪拌しながら二酸化チタン（石原産業（株）製、CR-90、平均粒径220～280nm）240gを除々に加えながら、すべて添加後、15分間に亘り、3000rpmで攪拌を行い、白色のミルベースを得た。

【0084】この白色ミルベースのうち406.4gを、攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLの四ツ口フラスコに入れ、窒素気流下、70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA／n-BA=50／50（重量比）のビニル単量体混合物10gを10分間滴下し、2時間放置して重合させ、その後冷却して安定化コロイド状微粒子を得た。

【0085】合成例7

合成例6の酸化チタンCR-90に代えて、炭酸カルシ

ウム (丸尾カルシウム (株) 製、ルミナス、粒径70～90nm) を用いて、合成例6と同様にして安定化コロイド状微粒子を得た。

【0086】合成例8

500mLのスチール製ビーカーに蒸留水180g、ノニオン界面活性剤 (旭電化工業 (株) 製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性) 4.8gを入れ、湿潤剤 (サンノブコ (株) 製、モディコールL、ノニオン界面活性剤、固形分100重量%) 3.0g、消泡剤 (サンノブコ (株) 製、ノブコ8034、固形分100重量%) 0.3gを加え、1000rpmで搅拌しながら、キナクリドンレッド (大日精化工業 (株) 製、クロモファインレッド6820、平均粒径150～200nm) 120gを除々に加えながら、さらにガラスビ

ーズ200gを加えて3000rpmで20分間に亘り搅拌した。

【0087】上記で得られた分散物 (ガラスビーズを除く) のうち、205.4gを搅拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコに入れ、窒素気流下で70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA/n-BA=50/50 (重量比) のビニル単量体混合物5.0gを10分間で滴下し、2時間放置して重合させ、その後、冷却し、安定化コロイド状微粒子を得た。

【0088】合成例2～8の各成分の割合を表2に示す。

【0089】

【表2】

表2

	核粒子	ノニオン界面活性剤 (曇点)	モ/マ-組成
合 成 例	2 コロイド状シリカ (アデライト AT-50) 200g	アデカリアソープ NE-10 (40℃) 3.0g	MMA/n-BA=50/50 5g
	3 コロイド状シリカ (スノテックス 50) 400g	アデカリアソープ NE-10 (40℃) 6.0g エマルゲン 840S (100℃) 3.0g	MMA/n-BA/St=30/50/20 10g
	4 コロイド状シリカ (アデライト AT-50) 200g	エマルゲン 409P (55℃) 3.0g	MMA/n-BA=50/50 5g
	5 コロイド状シリカ (スノテックス YL) 300g	ブノニックス L-61 (24℃) 4.0g	MMA/n-BA/2-PHA=50/20/30 5g
	6 二酸化チタン (CR-90) 200g	アデカリアソープ NE-10 (40℃) 6.0g	MMA/n-BA=50/50 10g
	7 炭酸カルシウム (ルミナス) 200g	アデカリアソープ NE-10 (40℃) 6.0g	MMA/n-BA=50/50 10g
	8 キナクリドンレッド (クロモファインレッド 6820) 80g	アデカリアソープ NE-10 (40℃) 3.0g	MMA/n-BA=50/50 5g

【0090】合成例6、7及び8を10日間放置しても、沈殿物はなく、顔料の凝集もおこらなかった。

【0091】比較合成例3

搅拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ (旭電化工業 (株) 製、アデライト AT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm) 200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤 (花王 (株) 製、エマルゲン840S、固形分70重量%、曇点100℃以上) 4.2gを搅拌しながら滴下し、その後70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA/n-BA=50/50 (重量比) のビニル単量体混合物5gを10分間かけて滴下し、2時間放置して重合させ、その後冷却して、コロイド状微粒子を得た。

【0092】実施例2

アクリル系エマルジョン (水谷ペイント (株) 製、G-25、固形分50重量%) 100gに合成例2のコロイド状微粒子 (固形分52重量%) 100gを混合してコーティング用組成物を得た。

【0093】実施例3

合成例2のコロイド状微粒子に代えて、合成例6のコロイド状微粒子 (固形分52重量%) を使用する以外は、

実施例2と同様にしてコーティング組成物を得た。

【0094】実施例4

合成例2のコロイド状微粒子に代えて、合成例7のコロイド状微粒子 (固形分52重量%) を使用する以外は、実施例2と同様にしてコーティング組成物を得た。

【0095】実施例5

合成例2のコロイド状微粒子に代えて、合成例8のコロイド状微粒子 (固形分42重量%) を使用する以外は、実施例2と同様にしてコーティング組成物を得た。

【0096】比較例3

アクリル系エマルジョン (水谷ペイント (株) 製、G-25、固形分50重量%) 100gに比較合成例3のコロイド状微粒子 (固形分51.5重量%) 100gを混合して、コーティング組成物を得た。

【0097】比較例4

アクリル系エマルジョン (水谷ペイント (株) 製、G-25、固形分50重量%) 100gにコロイダルシリカ (旭電化工業 (株) 製、アデライト AT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm) 100gを混合して、コーティング組成物を得た。

【0098】比較例5

アクリル系エマルジョン (水谷ペイント (株) 製、G-

25、固形分50重量%)のみをコーティング組成物とした。

【0099】上記実施例2～4及び比較例3～5のコーティング組成物の貯蔵安定性を上記の基準で、耐候性を下記の基準により評価した。結果を表3に示す

〔耐候性〕

◎…塗膜の変化が全くなく著しく良好

○…塗膜の変化がほとんどなく良好

△…塗膜の変化が小さく、実用上問題ないレベル

▲…塗膜の変化がやや小さく、実用上やや問題の生じるレベル

×…塗膜の変化が大きく、実用性に乏しい

【0100】

【表3】

表3

	貯蔵安定性		耐候性 屋外暴露性	汚染性
	20℃, 1ヶ月	50℃, 10日間		
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	○
比較例3	△	×	○	○
比較例4	△	×	○	○
比較例5	◎	◎	○	×

【0101】比較合成例4

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）200gを入れ、界面活性剤を添加せずに、70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA/n-B A=50/50（重量比）のビニル単量体混合物10gを10分間滴下し、60分間放置した。この処理時間内にポリマーの浮遊物がフラスコ内に多く発生した。

【0102】比較合成例5

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカを添加せず、蒸留水100g、ノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性）3.0gを攪拌して、70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA/n-B A=50/50（重量比）のビニル単量体混合物10gを10分間滴下し、60分間放置した。この放置時間内に、ポリマーがフラスコ壁面に付着して、ポリマー浮遊物も発生した。

【0103】比較合成例6

攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLのガラス製四ツ口フラスコに、コロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）200gを入れ、界面活性剤（花王（株）製、エマルゲン840S、固形分70重量%、曇点100℃以上）4.2gを窒素気流下、攪拌しながら添加し、その後70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA/n-B A=50/50（重量比）のビニル単量体混合物10gを10分間滴下し、60分間放置した。その後、前記界面活性剤840Sを2.1g加え、温度70℃で

前述のビニル単量体混合物90gを4時間に亘り滴下した。滴下終了後、さらに70℃で1時間保持攪拌を続け、この後冷却25重量%アンモニア水でpH8.5に調整し、コロイド状微粒子（分散体）を得た。この分散体は造膜性良好となった。

【0104】また、コロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）300gを入れ、同様に反応を行ったところ、コロイド状微粒子（分散体）は得られたが造膜はしなかった。

【0105】実施例6

コロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）400gを入れ、ノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性）6.0gを窒素気流下、攪拌しながら添加し、70℃に昇温した。過硫酸アンモニウム0.5gを添加し、MMA/n-B A=50/50（重量比）のビニル単量体混合物10gを10分間で滴下し、60分放置した。その後、界面活性剤（花王（株）製、エマルゲン840S、固形分70重量%、曇点100℃以上）2.1gを加え、温度70℃で前述のビニル単量体混合物90gを4時間に亘り滴下し、滴下終了後も70℃で1時間攪拌を続け、この後、冷却し、25重量%アンモニア水でpH8.5に調整し、安定化コロイド状微粒子を得た。このコロイド状微粒子は造膜性良好となった。

【0106】〔酸添加〕攪拌装置、温度計、滴下ロート、還流冷却管を装着した1000mLガラス製四ツ口フラスコにコロイド状シリカ（旭電化工業（株）製、アデライトAT-50、固形分50重量%、平均粒径20～30nm）200gを入れ、窒素気流下、ノニオン界面活性剤（旭電化工業（株）製、アデカリアソープNE-10、曇点40℃、反応性）3.0gを攪拌しながら

添加し、その後、酢酸 1 g を滴下すると、ゲル化が生じた。このゲル化物に熱を加え、昇温すると、60℃以上で流動性のある液体となった。また、この液体を冷却すると、除々に粘度が高くなりゲル化となった。このゲル化物に 25 重量%アンモニア水を添加すると、液体に戻った。この状態変化は、繰り返しが可能であった。

【0107】また、酸添加ゲル化物を 70℃まで昇温し、過硫酸アンモニウムを添加し、MMA/n-BA=50/50 (重量比) のビニル単量体混合物 5 g を滴下

して、合成例 2 と同様に安定化コロイド状微粒子を得た。

【0108】なお、ノニオン活性剤 (旭電化工業 (株) 製、アデカリアソープ NE-10、曇点 40℃、反応性) に酢酸を加えてもゲル化は生じなかった。また、コロイド状シリカ (旭電化工業 (株) 製、アデライト AT-50、固形分 50 重量%、平均粒径 20~30 nm) に酢酸を加えるとゲル化が生じたが、アルカリを加えてもゾルにはならなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 09 C 3/10		C 09 C 3/10	
C 09 D 5/02		C 09 D 5/02	
133/00		133/00	
163/00		163/00	
175/04		175/04	
(72)発明者 木村 良晴	滋賀県近江八幡市鷹飼町1126-1	F ターム(参考)	4G072 AA28 DD04 DD05 DD06 GG01 QQ06 TT01 UU07
(72)発明者 宮本 真敏	滋賀県守山市伊勢町425-3		4J026 AA16 AA45 AB01 AB44 AC00 AC31 BA05 BA27 DB04 FA04 GA01
			4J037 AA02 AA08 AA10 AA11 AA15 AA17 AA18 AA19 AA22 AA24 AA27 AA30 CB10 CB30 CC01 CC02 CC03 CC06 CC12 CC13 CC14 CC15 CC16 CC17 CC21 CC25 CC29 DD05 DD24 EE02 EE12 EE43 FF15
			4J038 BA021 CA022 CB002 CC002 CC021 CC022 CD002 CE021 CE051 CF002 CF021 CG001 CG002 CG142 CH032 CK002 CK031 CR002 DA111 DA162 DB001 DD001 DE001 DF011 DG001 DH001 DJ011 DL031 DL032 HA026 HA216 HA286 HA376 HA446 HA456 HA526 HA536 HA546 KA09 KA14 KA20 LA04 MA03 MA08 MA09 MA10 MA12 NA03 NA05 NA24 NA25 NA26